

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-217464
(43)Date of publication of application : 31.08.1989

(51)Int.CI. G03G 9/08
G03G 9/08

(21)Application number : 63-044686 (71)Applicant : MITA IND CO LTD
(22)Date of filing : 26.02.1988 (72)Inventor : SHIOZAKI MASAYA
HIRANO NOBUHIRO

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND PRODUCTION OF SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve size distribution and yield by incorporating a copolymer made from a water-soluble monomer having a specified polar group and an oil-soluble monomer in a polymerization composition and executing suspension polymerization.

CONSTITUTION: The copolymer is composed of the water-soluble monomer units having $-SO_3X$, X being H, Na, K, or Ca, and strong polarity and high water-solubility and as the other structural units the oil-soluble monomer. When this copolymer is added into the polymerization composition, and oil droplets are formed, the copolymer is located near the interface between the surface of each oil droplet and the aqueous dispersing medium by virtue of the water-soluble sulfonic acid or sulfonate, and each droplet is not eluted, and the toner is formed in such a state without eluting the copolymer, thus permitting size distribution and yield to be improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-217464

⑤Int.Cl.*

G 03 G 9/08

識別記号

321
384

庁内整理番号

7265-2H
7265-2H

⑬公開 平成1年(1989)8月31日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

④発明の名称 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

②特願 昭63-44686

②出願 昭63(1988)2月26日

⑦発明者 塩崎 正弥 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
内

⑦発明者 平野暢宏 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
内

⑦出願人 三田工業株式会社 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号

明細書

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) $-SO_2X$ 基 (但し、Xは水素、ナトリウム元素、カリウム元素、カルシウム元素) を有する水溶性单量体を構成成分とする共重合体を含有し、形状が実質上球形であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2) 上記共重合体を含有したトナーにおいて、 $-SO_2X$ 基 (但し、Xは水素、ナトリウム元素、カリウム元素、カルシウム元素) を有する水溶性单量体成分の含有率がトナー全体当たり、0.05重量%乃至5重量%である特許請求の範囲第1項に記載の静電荷像現像用トナー。

(3) 重合性单量体、開始剤及び着色剤からなる重合組成物中に、 $-SO_2X$ 基 (但し、Xは水素、ナトリウム元素、カリウム元素、カルシウム元素) を有する水溶性单量体と油溶性の单量体からなる共重合体を含有させ、懸濁重合することを特

徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

(4) 上記共重合体の組成比において、 $-SO_2X$ 基 (但し、Xは水素、ナトリウム元素、カリウム元素、カルシウム元素) を有する水溶性单量体の含有率が0.2乃至50重量%である特許請求の範囲第3項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

(5) 上記懸濁重合において、分散安定剤として難水溶性無機塩微粉末を使用する特許請求の範囲第3項及び4項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(従来技術)

電子写真法の分野では、静電像を可視像化する目的でトナーを使用している。このトナー粒子は、樹脂媒質中に着色剤、及び電荷制御剤等の他の配合剤を配合して成る組成物を一定の粒度範囲、例えば5乃至30 μm の粒度範囲としたものから成っており、樹脂媒質としては所望の検電性と結着性を備えた樹脂、例えばスチレン系樹脂等が使用

され、着色剤としてはカーボンブラックや他の有機系または無機系の着色顔料が使用される。

電子写真用トナーの最も代表的な製法は、前述した樹脂媒質と着色剤とを溶融混練し、この混練物を冷却粉碎し、粉碎物を分級して一定の粒度範囲に揃える工程から成る。しかしながら、この粉碎・分級により得られるトナーの収率は極めて低く、またこれらの操作のために多大な設備を必要とし、そのためにトナーの製造コストを極めて高いものとしている。また、得られる粒子の形状が不規則であるために、トナーの流動性が極めて低く、ブロッキングを発生し易いという欠点も認められている。

一方、粉碎工程を含まずに直接的に着色重合体微粒子を得る方法として、例えば特公昭36-10231号公報、特公昭51-14895号公報、特公昭53-17735号公報、特公昭51-17736号公報、特公昭53-17737号公報、特公昭47-51830号公報に記載されているように、重合法による方法が提案されている。こ

れらは所謂懸濁重合法によるものであって、重合性単量体、重合開始剤及び着色剤を成分とする重合組成物を、水性分散媒中に懸濁し重合して直接的にトナーを製造するものである。この方法は、生成されるトナー粒子の形状が球形であって流動性に優れており、しかも製造工程が簡略であってコストも低くなるという長所を有する。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、懸濁重合によるトナーの製造において現像に適した摩擦帶電特性を有するトナーを得るために電荷制御剤を重合組成物中に含有させる場合、電荷制御剤が懸濁油滴の粒子表面に配位し難く粒子の内部に埋没してしまうため、満足できるトナー帯電量を得ようとすると、かなりの量を重合組成物中に添加する必要がある。しかし、電荷制御剤の中にはその極性基によって重合禁止作用を示すものが多く、得られる重合体が低分子量になったり、重合反応が完結しないことから使用量が制限され、帶電特性及び定着性等の満足できるトナーを得ることができない。

そこで、特開昭58-144836号公報の重合組成物中にアクリロニトリル単量体を構成成分とする共重合体を含有させて懸濁重合を行なう等の、極性基を有する単量体を構成成分とする共重合体を重合組成物中に含有させ懸濁重合を行なってトナーを得ることが記載されている。これら方法においても、満足できるトナー帯電量を得るには、組成物中に多量の共重合体を添加しなければならず、共重合体の添加量にしたがって組成物の粘度が上昇して、懸濁油滴生成時に油滴粒子の粒径がブロードな粒度分布を示し、生成されるトナーは実用に堪えうるトナー粒径が得られず、更に分級工程を行う必要があり、工程が複雑になってしまふ。

よって、本発明の目的は、従来の静電荷像現像用トナーにおける前記問題点を解消し、電荷制御作用、トナーの流動性及び粒度の均一性に優れたトナーの製造方法に関する。

本発明の他の目的は、極性基を有する単量体を構成成分とする共重合体を従来法のそれに比して少ない量で使用し、実質上組成物の粘度の上昇に

よる油滴粒子径のブロード化を起こさず、電荷制御作用とシャープな粒度分布が得られるトナーを効率よく製造する方法を提供することにある。

(問題点を解決する為の手段)

重合性単量体、開始剤及び着色剤からなる重合組成物中に、 $-SO_2X$ 基 (但し、Xは水素、ナトリウム元素、カリウム元素、カルシウム元素) を有する水溶性単量体と油溶性の単量体からなる共重合体を含有させ、懸濁重合して実質上形状が球形のトナーを得ることにより上記問題点を解決し、本発明の目的が達成される。

(作用)

本発明者は、極性基としてスルホン酸或いはスルホン酸塩を有する単量体を構成成分とする共重合体を使用すれば、実質上、重合組成物の粘度上昇が起こらない程度の添加量で、帯電量の立ち上がり、帯電安定性等の帶電特性に優れ、しかも粒度分布がシャープなトナーを高収率で製造されることを見出した。

つまり、本発明に使用される共重合体は、一方

が $-SO_3X$ 基（但し、Xは水素、ナトリウム元素、カリウム元素、カルシウム元素）を有する单量体であり強い極性と水溶性を示し、他方が油溶性の重合性单量体を構成成分としているため、重合組成物中にこの共重合体を含有させて油滴粒子を生成すると水溶性であるスルホン酸或いはスルホン酸塩により油滴粒子表面の分散媒（水系）との界面近傍に共重合体が配位し、しかも溶出することなくトナー化することができる。このため、スルホン酸またはスルホン酸塩のもつ強い極性により、トナーを有効に負帯電化でき、使用量も重合組成物の粘度上昇をおこさない程度の少量で済む。

本発明に使用される $-SO_3X$ 基（但し、Xは水素、ナトリウム元素、カリウム元素、カルシウム元素）を有する单量体としては、ステレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミド、メチルプロパンスルホン酸、メタクリルスルホン酸等及びこれらのナトリウム、カリウム、カルシウム等の塩類が挙げられ、電荷制御性、反応性等か

が乏しく、5重量%以上では帶電量の異常上昇が起こる。

また、一般に高極性な重合組成物を水相に添加して懸濁分散して油滴粒子を得ようとする場合、高極性である水との界面エネルギーが小さく成り、界面積を増大させようとする作用が働き、油滴粒子の粒径が小さくなりトナーサイズの油滴粒子を得難くなると共に懸濁油滴粒子の安定性も低くなる。そこで、PVA等の水溶性高分子や、界面活性剤等を分散安定剤としてトナーサイズの粒子を得るには、分散安定剤の使用量の減料、攪拌速度の低下等の制約をうけ、反対に油滴粒子の合一化や粒度分布のブロード化等が起こりやすくなりトナー収率の低下をまねく。

本発明者らは、実験等により検討した結果、高極性を有する重合組成物を懸濁分散する場合難水溶性無機塩微粉末を分散安定剤として使用すると水溶性高分子や界面活性剤の使用に比べ、攪拌速度等で制約をうけることなくトナーサイズの油滴粒子が容易に得られることを見出した。理論にと

らスチレンスルホン酸が特に好ましい。

上記、单量体と共に重合体を構成する油溶性の单量体としては、一般的トナー用の定着用樹脂として使用される油溶性の单量体でよく、スチレン系单量体が望ましい。そして、この共重合体の組成比としては、極性基含有单量体が共重合体あたり0.2重量%乃至5.0重量%含有されていることが好ましく、1.0重量%乃至3.0重量%が特に好ましい。

上記極性基含有单量体の含有量が5.0重量%を越えると、懸濁重合時に懸濁粒子から共重合体成分が分離し、独立した新たな微粒子を形成してしまい、0.2重量%未満であると油滴粒子の表面に共重合体が存在せず、粒子内部に留まってしまい充分な電荷制御作用が得られない。

更に、上記共重合体の帶電特性への寄与効果は共重合体の組成比と共にトナー全体当たりの極性基含有单量体成分の含有率により、この含有率は0.05乃至5重量%特に0.1乃至2重量%が好ましい。0.05重量%以下では帶電付与効果

は
らわれるわけではないが、水溶性高分子や界面活性剤等のように水相と油滴粒子のそれに安定剤が介在して油滴粒子を安定化させるのではなく、難水溶性無機塩微粉末は水相と油滴粒子の間に無機塩微粉末が独立に存在して油滴粒子を被って油滴粒子を安定化させるため、油滴粒子と水相との界面エネルギーの減少による影響を少なくて、油滴粒子の微粒子化を防ぐことができるものと考える。このように、本発明においては分散安定剤として、難水溶性無機塩微粉末を使用すると、收率、粒度分布、操作性の向上が更に期待できる。

（好適態様）

共重合体

本発明に使用するスルホン酸基またはスルホン酸塩を有する重合性单量体としては、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸等及びこれらのナトリウム、カリウム、カルシウム等の塩が挙げられる。

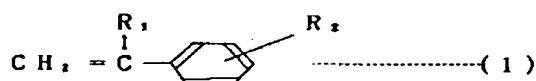
上記单量体と共に重合体を構成する单量体として

は、ラジカル重合性の単量体であり、トナーの定着性及び帶電性によって好適に選択できるが、ビニル単量体、アクリル単量体、ビニルエステル単量体、ビニルエーテル系単量体、ジオレフィン系単量体、モノオレフィン系単量体等が挙げられる。

前述したスルホン酸乃至スルホン酸を有する単量体と、油溶性のラジカル重合性単量体とを塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等により本発明の共重合体を生成する。好ましくは、重合反応の制御、操作性等の点により、溶液重合によって反応することが好ましい。

前述したように本発明は共重合体の有する強い極性と水溶性とにより、生成するトナーの帶電性を大きく制御する。本発明に使用する共重合体はスルホン酸またはスルホン酸塩を有する単量体の組成比が0.2重量%乃至50重量%であり、特に10重量%乃至30重量%である。また共重合体の分子量は重量平均分子量が500乃至10000であり、重合組成物中への溶解性と生成トナーの定着性を考慮して好適に決定する。

ビニル芳香族単量体としては
式、



式中、R₁は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子であり、R₂は水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、或いはビニル基である。
のビニル芳香族炭化水素、例えばステレン、α-メチルステレン、ビニルトルエン、α-クロロステレン、o-、m-、p-クロロステレン、p-エチルステレン、ジビニルベンゼンの単独または2種以上の組み合わせを挙げることができ、更に前述した他の単量体としては以下のものを挙げることができる。

式、



式中、R₁は水素原子又は低級アルキル基

この共重合体はトナー全体に対して0.1重量%乃至10重量%を添加する。10重量%以上添加すると油滴生成時の粒径のブロード化が起こりやすい。

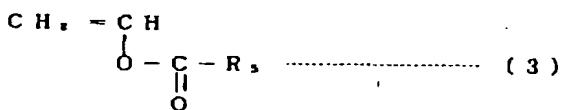
定着樹脂を形成しうる単量体としては、定着性及び帶電性とを有する熱可塑性樹脂を形成し得るものであり、ビニル芳香族単量体、アクリル単量体、ビニルエステル単量体、ビニルエーテル系単量体、ジオレフィン系単量体、モノオレフィン系単量体等である。

(以下余白)

R₁は水素原子、炭素数1-2迄の炭化水素基、ヒドロキシルアルキル基、或いはビニルエステル基である、

のアクリル系単量体、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、β-ヒドロキシアクリル酸エチル、γ-ヒドロキシアクリル酸プロピル、α-ヒドロキシアクリル酸ブチル、β-ヒドロキシメタクリル酸エチル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル、テトラエチレングリコールジメタクリル酸エステル等。

式、



式中、R₁は水素原子又は低級アルキル基

である。
のビニルエステル、例えば中酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等。

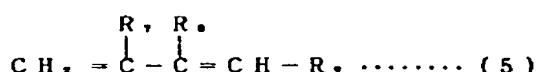
式、



式中、 R_1 は炭素数 1~2 の 1 個炭化水素基である。

のビニルエーテル、例えば、ビニル- n -ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキサシルエーテル等。

式、



式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 の各々は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子である、ジオレフィン類、特にブタジエン、イソブレン、クロロブレン類。

式、

エロー S、ハンザイエロー 10 G、ベンジジンイエロー G、キノリンイエロー-レーキ、バーマネンエロー NGG、タートラジンレーキ。

橙色顔料

赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、バーマネントオレンジ GTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジ RK、ベンジジンオレンジ G、インダンスレンブリリアントオレンジ GK。

赤色顔料

ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀カドミウム、バーマネントオレンジ 4 R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッド D、ブリリアンドカーミン 6 B、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン 3 B。

紫色顔料

マンガン紫、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ。



式中、 R_1 、 R_2 の各々は水素原子又は低級アルキル基である、モノオレフィン類、特にエチレン、プロピレン、イソブレン、ブテン-1、ベンゼン-1、4-メチルベンゼン-1 等。

好適な単量体は、ステレン系単量体、アクリル系単量体等である。

本発明に使用される着色剤としては、以下に記す種々の顔料や染料（以下単に着色顔料と呼ぶ）が前記単量体に含有させて使用できる。

黒色顔料

カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、アニリンブラック。

黄色顔料

黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファーストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、テフトールイ

青色顔料

鉛青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロヒアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスエンブルー BC。

緑色顔料

クロムグリーン、酸化クロム、ビグメントグリーン B、マラカイトグリーンレーキ、ファナルイエローグリーン G。

白色顔料

亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛。

体质顔料

パライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミホワイト。

磁性材料顔料としては、例えば四三酸化鉄 (Fe_3O_4)、三二酸化鉄 ($\tau\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、酸化鉄亜鉛 (ZnFe_2O_4)、酸化鉄イットリウム ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_8$)、酸化カドミウム ($\text{Cd}_3\text{Fe}_5\text{O}_8$)、酸化鉄銅 (CuFe_2O_4)、酸化鉄鉛 (PbFe_2O_4)、酸化鉄ネオジウム

(NdFeO₃)、酸化鉄バリウム(BaFe_{1-x}O_{1+y})、酸化鉄マグネシウム(MgFe₂O₄)、酸化鉄マンガン(MnFe₂O₄)、酸化鉄らんたん(LaFeO₃)、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が知られているが、本発明においてこれら公知の磁性材料の微粉末の任意のものを用いることができる。

前記単量体と着色剤との量比はかなり大幅に変化させ得るが、一般的に言って、着色剤と単量体とを1:100乃至20:100、特に3:100乃至10:100の重量比で用いることができる。

また、前述した共重合体と定着樹脂形成用単量体及び着色剤等よりなる重合性組成物を水媒体中に懸濁して、油滴粒子として安定化させる分散安定剤としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等の水溶性高分子やノニオン系或いはイオン系の界面活性剤等が使用できるが、攪拌速度、使用量等に制約をうけず油滴粒子の微粒子化を抑えができる難水溶性無機塩微粉末が好ましい。難水溶性無機塩微粉末としては硫酸カルシウ

ム、リン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等が使用される。

上記分散安定剤は水当たり1乃至50重量%、特に10乃至25重量%の量で加えるとよい。懸濁油滴の粒子サイズは、5μm乃至30μm、特に8μm乃至12μmに調節するのが適当である。

重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物や、クメンヒドロペルオキシド、ヒープチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジーヒープチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物等の油溶性の開始剤が使用される。この他にUV線、加速電子線のようなイオン化放射線や各種増感剤との組み合わせも使用される。

アゾ化合物、過酸化物等の重合開始剤の配合量は、所謂触媒適量でよく、一般に仕込み単量体当たり0.1乃至10重量%の量で用いるのがよい。重合開始温度及び時間は、公知のそれでよく、一般に40乃至100℃の温度で1時間乃至50時

間の重合で充分である。尚、反応系の攪拌は、全体として均質な反応が生ずるような緩和な攪拌でよく、又酸素による重合抑制を防止するために、反応系を窒素等の不活性ガスで置換して重合を行ってよい。

反応後の重合生成物は前述した粒度範囲で、電荷制御用極性基が粒子表面に存在し球形の粒状物の形で得られ、この生成粒子を通過し、必要により水または適当な溶剤で洗浄し、乾燥して、トナー用着色粒子とする。

このトナー用着色粒子には、必要により、カーボンブラック疎水性シリカ等をまぶして、最終トナーとする。

本発明においては、トナーに含有させることができ望ましい添加剤成分を、重合に先立って重合系中に配合しておくことができる。例えば、帶電立ち上がり補助、環境安定性等の目的で公知の電荷制御剤を重合反応に影響を与えない程度の少量を添加することができる。また、オフセット防止剤として低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピ

レン、各種ワックス、シリコーン油等の離型剤を含有させることもできる。

以下に、共重合体の合成例及びトナー製法の実施例により本発明を更に詳細に説明する。

(合成例1)

スチレンスルホン酸ナトリウム	10重量部
スチレン	90重量部
AIBN(重合開始剤)	20重量部
水	240重量部
イソプロピルアルコール	720重量部

から成る共重合体組成物を調整し、窒素雰囲気下80℃で、通常の溶液重合法により溶媒中に析出した共重合体を得た。この得られた重合体をデカンテーションにより回収し、更にイソプロピルアルコールで洗浄して水分を除き、減圧乾燥によって重量平均分子量が2400である共重合体粉末を得た。これを共重合体-Aとする。

(合成例2)

合成例1においてスチレンスルホン酸ナトリウムを20重量部、スチレンを80重量部とした以

外は同様にして重量平均分子量が2600の共重合体粉末を得た。これを共重合体-Bとする。

(合成例3)

合成例1においてスチレンスルホン酸ナトリウムを0.5重量部、スチレンを99.5重量部とした以外は同様にして重量平均分子量が2300の共重合体粉末を得た。これを共重合体-Cとする。

(合成例4)

合成例1においてスチレンスルホン酸ナトリウムを50重量部、スチレンを50重量部とした以外は同様にして重量平均分子量が2500の共重合体粉末を得た。これを共重合体-Dとする。

(合成例5)

アクリロニトリル	20重量部
スチレン	80重量部
AIBN(重合開始剤)	20重量部
メチルアルコール	800重量部

からなる共重合体組成物を調整し、窒素雰囲気下80°Cで、通常の溶液重合法により溶媒中に析

窒素雰囲気下80°Cで通常の攪拌を行い、5時間重合させて重合体粒子を含む懸濁液を得た。この粒子を塩酸で洗浄することにより、付着残存しているリン酸三カルシウムを溶解除去した後、水で洗浄し、滤過、乾燥して本発明の球形のトナーを得た。このトナーの粒度分布をコールドカウンターを用いて測定したところ、体積平均径は10.8 μmで5 μm以下の微粉トナーは0.2%であった。

このトナーをフェライトキャリアと混合し、摩擦帶電させ、プローオフ法によりトナー帶電量を測定したところ-32.0 μc/gであった。また、トナーの帶電量分布を調べる為に幅7.0 mm、ギップ5 mm、印加電圧1500Vの鉛直に配列した平行電極間に950 mm/secで空気流を導入し、現像剤を落下させたところ、+側電極のみトナーが付着し、-側電極には全くトナーが付着しなかった。のことより、正帶電トナー粒子は殆ど存在しないことがわかる。更に、このトナー8gとフェライトキャリア192gを容量200c

出した共重合体を得た。この得られた重合体をデカンテーションにより回収し、更にイソプロピルアルコールで洗浄して水分を除き、減圧乾燥によって重量平均分子量が4500である共重合体粉末を得た。これを共重合体-Eとする。

(実施例1)

スチレン	65重量部
n-ブチルメタクリレート	30重量部
共重合体-A	5重量部
電荷制御剤	
ボントロンS-36(オリエント化学製)	0.5重量部

グラフト化カーボンブラック	5重量部
低分子量ポリプロピレン	1.5重量部
AIBN(重合開始剤)	4重量部

上記混合物を重合性組成物とし、水400重量部、リン酸三カルシウム15重量部、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.01重量部からなる分散媒に重合組成物を投入して、TKホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて懸濁分散し、

cの円筒状ポリエチレン容器に投入して混合したところ、飽和帶電量に達するに必要な時間は10秒と短時間であった。

そして、上記現像剤を電子写真複写機DC-1001(三田工業社製)にて複写試験を行ったところ、画像はカブリの発生も無く、細線の再現も良好で複写機内でのトナー飛散も無かった。

(実施例2)

共重合体-Aの代わりに、共重合体-Bを2.5重量部(極性単量体成分0.5重量部)とし、スチレンを67.5重量部を用いた以外は実施例1と同様の操作で球形のトナーを合成した。更に、実施例1と同様にして各試験を行ったところ、体積平均径は10.2 μmで、微粉トナーは0.1%であり、トナー帶電量は-34.5 μc/gを示し逆極性トナーも殆ど無く帶電性は良好で、飽和帶電量への立ち上がり時間は8秒であった。そして、複写試験においても同様に良好な結果が得られた。

(比較例1)

実施例2の共重合体-Aの代わりに、共重合体-Eを2.5重量部（極性単量体成分0.5重量部）用いた以外は、実施例-2と同様の操作でトナーを合成した。更に、実施例-1と同様にして各試験を行ったところ体積平均径は10.4μmで、微分トナーは0.2%であり、トナー帶電量が-10.5μc/gでわずかながら逆極性トナーの存在が認められ、トナー帶電量の立ち上がり時間は72秒であった。

(比較例3)

実施例2の共重合体-Aの代わりに、共重合体-Cを2.5重量部（極性単量体成分0.005重量部）使用した以外は、実施例2と同様の操作でトナーを合成した。

更に、実施例1と同様にして各試験を行ったところ体積平均径は10.5μmで、微粉トナーの発生率は0.3%であり、トナー帶電量は-10.0μc/gであり、僅かながら逆極性トナーの存在が認められ、トナー帶電量の立ち上がり時間は30秒であった。

(比較例4)

実施例2の共重合体-Aの代わりに、共重合体-Dを1.0重量部（極性単量体成分0.5重量部）とし、ステレンを6.0重量部用いた以外は、実施例-1と同様にして各試験を行ったところ、体積平均径は10.1μmで、微粉トナーは3.6%でありトナー帶電量が-30.5μcで、逆極性トナーは殆どみられなかったが、トナー帶電量の立ち上がり時間は30秒を要した。

(発明の効果)

実施例からも明らかなように、本発明の極性基含有共重合体を重合組成物中に添加して懸濁重合することで、帶電特性及び流動性が良好で、粒子形状が均一でしかも粒度分布がシャープな球形のトナーを効率よく製造することができる。

そして、得られたトナーによる複写画像は、カブリの発生が無く、細線の再現性も良好な鮮明な画像が得られる。

特許出願人 三田工業株式会社